

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-245014

(43)Date of publication of application : 29.09.1989

(51)Int.Cl.

C08G 59/42

C08G 59/62

C08G 63/00

C08K 7/16

C09K 3/10

H01L 23/30

(21)Application number : 63-072984

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.03.1988

(72)Inventor : TANAKA MASAYUKI

UENO TOSHIKI

TAKUWA SHIRO

(54) RESIN COMPOUND FOR SEALING SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition suitable for sealing semiconductor devices for surface mounting, not causing cracks of resin during soldering by blending a main component consisting of an epoxy resin, a curing agent and a specific powdery filler with a specific compound.

CONSTITUTION: A main component consisting of (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) a powdery filler (preferably fused silica) containing $\geq 50\text{wt.}\%$ fine powder particles having $\leq 14\mu$ particle diameter and optionally (D) a compound (preferably pyrogallol) which contains three or more adjacent hydroxyl groups on an aromatic ring and may contain a substituent group except hydroxyl group to give the aimed composition. These components are preferably blended in the ratio of 5W25wt.% component A, 2W15wt.% component B, 65W80wt.% component C and 0.005W5wt.% component D.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

訂正有り

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-245014

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 G 59/42
59/62
63/00
C 08 K 7/16
C 09 K 3/10
H 01 L 23/30

識別記号

NHY
NJF
NLD
CAM

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J
6904-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)9月29日

L-7215-4H

R-6412-5F 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 半導体封止用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-72984

⑰ 出 願 昭63(1988)3月25日

⑱ 発 明 者 田 中 正 幸 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 上 野 敏 秋 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 発 明 者 多 久 和 志 郎 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

半導体封止用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)および粉末状充填剤(C)を主成分とする半導体封止用樹脂組成物において、該半導体封止用樹脂組成物中に、芳香環に3個以上の隣接した水酸基を有し、かつ該水酸基以外の置換基を有するか、または有しない化合物(D)を0.001~20重量%含有し、かつ前記粉末状充填剤(C)が粒子径1.4μ以下の微粉末粒子を50重量%以上含有することを特徴とする半導体封止用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は半導体装置を封止するための樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、樹脂封止型半導体装置を実装する際、ハンダ付け工程において封止樹脂にクラックが発生するのを防止した

半導体封止用樹脂組成物に関する。

<従来の技術>

近年、半導体装置の高集積度化が急速に進められており、素子サイズの大形化と配線の微細化が著しく進展している。これら高集積化された半導体装置も含め半導体装置は現在ほとんどが樹脂封止されているが、これは信頼性の高い優れた性能を有する封止用樹脂の開発に負うところが大きい。

一方、最近では、プリント基板への部品実装においても高密度化、自動化が進められており、従来のリードピンを基板の穴に挿入する“挿入実装方式”に代り、基板表面に部品をハンダ付けする“表面実装方式”がさかんになってきている。それに伴い、パッケージも従来のDIP(デュアル・インライン・パッケージ)型から高密度実装、表面実装に適した薄型のPP(フラット・プラスチック・パッケージ)型に移行しつつある。

表面実装方式への移行に伴い、従来あまり同

題とならなかったハンダ付け工程が大きな問題となってきた。従来のピン挿入実装方式ではハンダ付け工程はリード部が部分的に加熱されるだけであったが、表面実装方式ではパッケージ全体が熱媒に浸され加熱される。表面実装方式におけるハンダ付け方法としてはハンダ浴浸漬、不活性ガスの飽和蒸気による加熱（ベーパーフェイズ法）や赤外線リフロー法などが用いられるが、いずれの方法でもパッケージ全体が210～270℃の高温に加熱されることになる。そのため従来の封止用樹脂で封止したパッケージはハンダ付け時に樹脂部分にクラックが発生し、製品として使用できないという問題がおきる。

ハンダ付け工程におけるクラックの発生は、後硬化してから実装工程の間までに吸湿された水分がハンダ付け加熱時に爆発的に水蒸気化、膨脹すること起因するといわれており、その対策として後硬化したパッケージを完全に乾燥し密封した容器に収納して出荷する方法が用い

また種々の方法で改良された樹脂も、それぞれ少しずつ効果をあげてきているが、実装技術の進歩に伴うより過酷な要請に答えるには十分でない。具体的にはこれら従来の方法で得られた樹脂により封止された半導体装置を加湿処理後、たとえば、85℃/85%RH処理72時間、または121℃/2気圧PCT（プレッシャー・クッカー・テスト）処理72時間後にハンダ浴に浸すと樹脂部分にはことごとく膨れまたはクラックが発生する。すなわち、まだハンダ付け加熱時のクラック発生を防止した十分満足できる封止用樹脂は得られておらず、表面実装化技術の進展に対応したハンダ耐熱性が優れた封止用樹脂の開発が望まれているのが現状である。

本発明の目的は、かかるハンダ付け工程で生じるクラックの問題を解消した改良された封止用樹脂を提供することにある。表面実装ができる樹脂封止半導体装置を可能にすることにある。
 <課題を解決するための手段>

... られている。

封止用樹脂の改良も種々検討されている。たとえば、封止用樹脂にゴム成分を配合し内部応力を低下させる方法（特開昭58-219218号公報、特開昭59-96122号公報）、無機充填剤の品種を選択する方法（特開昭58-19136号公報、特開昭60-202145号公報）、無機充填剤の形状を球形化したり、粒子径をコントロールすることにより応力、ひずみを均一化させる方法（特開昭60-171750号公報、特開昭60-17937号公報）、親水性の添加剤やワックスにより吸水性を低下させ、ハンダ浴での水分による応力発生を下げる方法（特開昭60-65023号公報）などがある。

<発明が解決しようとする課題>

しかるに乾燥パッケージを容器に封入する方法は製造工程および製品の取扱作業が煩雑になるうえ、製品価格がきわめて高価になる欠点がある。

すなわち本発明はエポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)および粉末状充填剤(C)を主成分とする半導体封止用樹脂組成物において、該半導体封止用樹脂組成物中に、芳香環に3個以上の隣接した水酸基を有し、かつ該水酸基以外の置換基を有するか、または有しない化合物(D)を0.001～20重量%含有し、かつ前記粉末状充填剤(C)が粒子径14μ以下の微粉末粒子を50重量%以上含有することを特徴とする半導体封止用樹脂組成物である。

以下、本発明の構成を詳述する。

本発明の半導体封止用樹脂組成物はエポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)および粉末状充填剤(C)を主成分として含有する。

本発明におけるエポキシ樹脂(A)は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するものであれば特に限定されない。

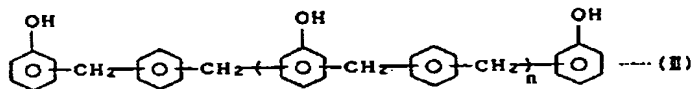
たとえば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、ビ

スフェノールA型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂などが挙げられる。

これらのエポキシ樹脂は2種類以上併用してもよい。

本発明の樹脂組成物においてエポキシ樹脂(A)の配合量については特に制限はないが、通常は3~30重量%、好ましくは5~25重量%である。

本発明における硬化剤(B)はエポキシ樹脂と反応して硬化されるものであれば特に限定されない。たとえば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、下記式(II)で表わされるノボラック樹脂、



(ただし、nは0以上の整数を示す。)

ビスフェノールAやレゾルシンから合成され

特に好ましくは10 μ 以下の微粉末粒子を50重量%以上含有することが必須である。14 μ 以下の微粉末粒子が50重量%未満の場合はハンダ工程におけるクラックの発生防止効果は十分発揮されない。

粉末状充填剤(C)の材質に関しては特に制限がないが、通常は熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、クレー、タルク、ケイ酸カルシウム、酸化チタンなどが用いられる。これらは2種以上併用することができる。なかでも熔融シリカは線膨脹係数を低下させる効果が大きく、低応力化に有効なため好ましく用いられる。粉末状充填剤(C)の粒子形状に関しても特に制限はなく、通常は破砕状のもの、球状のものまたは破砕状と球状を併用したものをを用いることができる。

粉末状充填剤(C)の粒度分布に関しても、粒子径が上記の範囲内にあるかぎり特に制限はない。異なる粒度分布を持った粉末状充填剤を2

種以上併用することもできる。

各種ノボラック樹脂、各種多価フェノール化合物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミンなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。

本発明の樹脂組成物において硬化剤(B)の配合量については特に制限はないが、通常は1~20重量%、好ましくは2~15重量%である。

本発明で使用するエポキシ樹脂(A)および硬化剤(B)は耐湿性の点からナトリウムイオン、塩素イオン、遊離の酸、アルカリやそれらを生成する可能性のある不純物はできるだけ除去したものをを用いることが好ましい。

エポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)の配合比は、機械的性質や耐熱性などの点からエポキシ樹脂に対する硬化剤の化学当量比が0.5~1.5、特に0.7~1.3の範囲にあることが好ましい。

本発明の樹脂組成物における粉末状充填剤(C)は粒子径が14 μ 以下、好ましくは12 μ 以下、

種以上併用することもできる。

本発明の樹脂組成物において、粉末状充填剤(C)の配合量は、通常50~85重量%、好ましくは65~80重量%である。50重量%未満では線膨脹係数が大きくなり、85重量%を越えると成形性が不十分である。

本発明の半導体封止用樹脂組成物は、芳香環に3個以上の隣接した水酸基を有し、かつ該水酸基以外の置換基を有するか、または有しない化合物(D)(以下、化合物(D)と称する)を含有することが必須である。該化合物(D)を含有しない場合は本発明の効果が十分発揮されない。化合物(D)としては、たとえば、ピロガロール、没食子酸およびこれらの誘導体類が挙げられる。そのうち、ピロガロール、没食子酸、没食子酸エステルが好ましく用いられる。好ましく用いられる没食子酸エステルとしては、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸ブチル、没食子酸ペンチル、没食子酸ヘキシルなど炭素数6以下のアルコールでエステ

ル化された没食子酸エステルが挙げられ、特に没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸ブチルなど炭素数4以下のアルコールでエステル化された没食子酸エステルがさらに著しい効果を発揮する。これらの化合物(Ⅶ)は2種以上併用してもよい。かかる化合物(Ⅶ)の配合量は本発明の半導体封止用樹脂組成物中、0.001～20重量%、好ましくは0.003～10重量%、特に好ましくは0.005～5重量%である。0.001重量%未満の場合はハンダ付け工程におけるクラックの発生防止効果は十分発揮されない。逆に20重量%を超える場合は、樹脂組成物の硬化反応が遅くなったり、硬化物の物性が劣り、半導体封止用樹脂としての性能が悪化するので好ましくない。

また、本発明において、エポキシ樹脂と硬化剤の硬化反応を促進するために硬化促進剤を用いてもよい。硬化促進剤としては硬化反応を促進させるものならば特に限定されない。たとえば、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイ

ミダゾールなどのイミダゾール類、ベンジルジメチルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBUと略す)などのアミン類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホルホニウム、テトラフェニルボレートなどの有機リン化合物などが好ましく用いられる。

本発明の樹脂組成物は必要に応じてシリコンゴム、オレフィン系ゴム、ジエン系ゴムなどのゴム状重合体、ワックスなどの離型剤、カーボンブラックなどの着色剤、カップリング剤、臭素化合物、酸化アンチモンなどの難燃剤、シリコンオイルなどを用いることができる。

本発明の樹脂組成物は溶融混練することが好ましく、溶融混練は公知の方法を用いることができる。たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール、一軸もしくは二軸の抽出機、コニーダーなどを用い溶融混練することができる。

<実施例>

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例中、部数と%はそれぞれ重量部と重量%を意味する。

実施例1～17、比較例1～13

表1に示した原料、表2に示した充填剤および表3に示した各種の化合物(Ⅶ)を表3に示した配合処方組成比で配合し、ミキサーによりドライブレンドした。これをロール表面温度90℃のミキシングロールを用いて5分間加熱混練したのち、冷却、粉碎して樹脂組成物を製造した。

これらの樹脂組成物と模擬素子を搭載した42アロイ製リードフレームを用い、低圧トランスファー成形機により180℃×2分の条件で44ピンフラットパッケージを成形し、次いで180℃で5時間後硬化した。

得られたフラットパッケージ硬化物を85℃、85%RHで72時間加湿処理したのち、260℃のハンダ浴に10秒間浸漬し、浸漬後のクラック発生状況調べた。

結果を表3に示す。

表3においてハンダ耐熱性をパッケージ20個中クラックが発生しなかったパッケージの個数で表示した。

表 1

名 称	内 容
エポキシ樹脂	エポキシ当量200のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂
硬化剤	水酸基当量107のフェノールノボラック樹脂
硬化促進剤	1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)
離型剤	カルナバワックス
燐 燃 剤	エポキシ当量270、臭素含量36%の臭素化フェノールノボラックエポキシ樹脂
燐 燃 助 剤	三酸化アンチモン
着 色 剤	カーボンブラック
カップリング剤	σ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
シリコーンゴム	ポリジメチルシロキサンの硬化物粉末(粉末平均粒径5μm)

表 2

粉末状充填剤	内 容	粒 径 分 布 (累積重量%)						
		6μ	8μ	10μ	12μ	14μ	16μ	20μ
充填剤 A	破砕状溶融シリカ粉末	69	78	83	86	89	92	95
充填剤 B	破砕状溶融シリカ粉末	41	48	53	57	63	66	70
充填剤 C	破砕状溶融シリカ粉末	36	42	49	53	58	64	68
充填剤 D	破砕状溶融シリカ粉末	30	36	41	49	54	59	64
充填剤 E	破砕状溶融シリカ粉末	25	31	36	39	47	50	55
充填剤 F	破砕状溶融シリカ粉末	22	28	33	36	43	47	51
充填剤 G	球状溶融シリカ粉末	28	35	44	53	59	68	74
充填剤 H	球状溶融シリカ粉末	12	17	18	20	23	26	43
充填剤 I	充填剤 A 40重量% 充填剤 F 60重量%	41	42	53	56	61	65	69
充填剤 J	充填剤 C 70重量% 充填剤 H 30重量%	34	40	48	53	58	65	70
充填剤 K	充填剤 A 60重量% 充填剤 H 40重量%	46	54	57	60	63	66	74

表 3 (その1)

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
配 合 処 方	エポキシ樹脂	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.6	13.0	12.1	12.6
	硬 化 剤	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.5	6.4	6.3	6.3
	硬化促進剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	離 型 剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	難 燃 剤	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	難 燃 助 剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	着 色 剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	カップリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	シリコーンゴム	0	0	0	0	0	0	3.0	3.0	3.0	0
	粉末状充填剤	充填剤 A 74.0	充填剤 A 74.0	充填剤 A 74.0	充填剤 B 74.0	充填剤 B 74.0	充填剤 B 74.0	充填剤 B 71.0	充填剤 C 71.0	充填剤 C 71.0	充填剤 D 75.0
	化 合 物 (B)	ヒロガロール 0.5	没食子酸 0.5	没食子酸 0.5	没食子酸 0.5	没食子酸 0.5	没食子酸 0.5	ヒロガロール 0.3	没食子酸 1.0	没食子酸 2.0	ヒロガロール 1.0
	合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ハンダ耐熱性 (パターンの剥離が 発生しない温度の個数)		20	20	20	20	19	17	18	20	20	20

配合処方の数字は重量部を示す。

表 3 (その2)

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配 合 処 方	エポキシ樹脂	10.0	13.2	16.4	11.25	14.2	11.29	11.2	13.2	13.2	13.2
	硬 化 剤	5.4	7.1	8.9	6.1	7.7	6.1	6.0	7.2	7.2	7.2
	硬化促進剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	離 型 剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	難 燃 剤	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	難 燃 助 剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	着 色 剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	カップリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6
	シリコーンゴム	0	4.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0	0	3.0
	粉末状充填剤	充填剤 I 78.0	充填剤 I 70.0	充填剤 I 65.0	充填剤 J 72.0	充填剤 J 67.0	充填剤 K 72.0	充填剤 K 72.0	充填剤 A 74.0	充填剤 B 74.0	充填剤 C 71.0
	化 合 物 (B)	没食子酸 1.0	没食子酸 0.1	没食子酸 0.1	ヒロガロール 0.05	没食子酸 0.5	ヒロガロール 0.01	没食子酸 0.2	—	—	—
	合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ハンダ耐熱性 (パターンの剥離が 発生しない温度の個数)		20	18	17	17	18	15	17	3	3	2

配合処方の数字は重量部を示す。

表 3 (その3)

		比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
配 合 処 方	エポキシ樹脂	10.6	13.3	12.9	12.9	12.6	12.1	10.0	16.4	13.2	13.3
	硬 化 剤	5.8	7.1	7.0	7.0	7.5	6.3	5.4	8.9	7.2	7.1
	硬化促進剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	触 媒 剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硬化剤	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	硬化助剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	着 色 剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	カップリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6
	シリコーンゴム	0	4.0	0	0	3.0	3.0	0	4.0	0	4.0
	粉末状充填剤	充填剤 I 78.0	充填剤 I 70.0	充填剤 E 74.0	充填剤 E 74.0	充填剤 F 71.0	充填剤 F 71.0	充填剤 II 78.0	充填剤 H 65.0	充填剤 E 74.0	充填剤 F 70.0
合 計	化 合 物 (D)	—	—	ビロガロール 0.5	没食子酸 0.5	ビロガロール 0.3	没食子酸 2.0	没食子酸 1.0	没食子酸 0.1	—	—
	合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ハンダ耐熱性 (パッケージ200℃でクラックが 発生しないパッケージの個数)		2	1	4	4	2	5	1	1	0	0

配合処方の数字は重量部を示す。

表3の結果から次のことが明らかである。

実施例1～17にみられるように化合物(D)を含有し、かつ粉末状充填剤が粒子径14μ以下の微粉末状粒子を50重量%以上含有する本発明の樹脂組成物で封止したパッケージは、85℃/85%RHで加温処理後260℃のハンダ浴に浸漬してもほとんどクラックが発生せず、ハンダ耐熱性が優れている。

一方、比較例1～5にみられるように、微粉末状充填剤が14μ以下の微粉末粒子を50重量%以上含有したとしても、化合物(D)を含有しない樹脂組成物はほとんどのパッケージにクラックが発生する。

比較例6～11にみられるように化合物(D)を含有しても、粉末状充填剤が粒子径14μ以下の微粉末粒子を50重量%未満しか含有しない樹脂組成物はほとんどのパッケージにクラックが発生する。

比較例12、13にみられるように、化合物(D)を含有せず、粉末状充填剤が粒子径14μ

以下の微粉末粒子を50重量%未満しか含有しない樹脂組成物はすべてのパッケージにクラックが発生する。

<発明の効果>

本発明の樹脂組成物はハンダ耐熱性がきわめて優れており、本発明の樹脂組成物で封止することにより半導体装置を実装する際のハンダ付け工程における樹脂クラックの発生を防止することができる。この特徴をいかして、表面実装用の半導体装置の封止など種々の用途への応用が期待される。

特許出願人 東レ株式会社